

Process for the production of alkali metal chlorate and apparatus therefor.

Publication number: FR2691479

Publication date: 1993-11-26

Inventor: FRANCOIS DELMAS; DOMINIQUE RAVIER

Applicant: ATOCHEM ELF SA (FR)

Classification:

- **International:** C25B1/26; C25B15/08; C25B1/00; C25B15/00; (IPC1-7): C25B1/26; C01B11/14; C01D3/14; C25B1/46

- **European:** C25B1/26B

Application number: FR19920006112 19920520

Priority number(s): FR19920006112 19920520

Also published as:

EP0571273 (A1)

JP6158373 (A)

FI932299 (A)

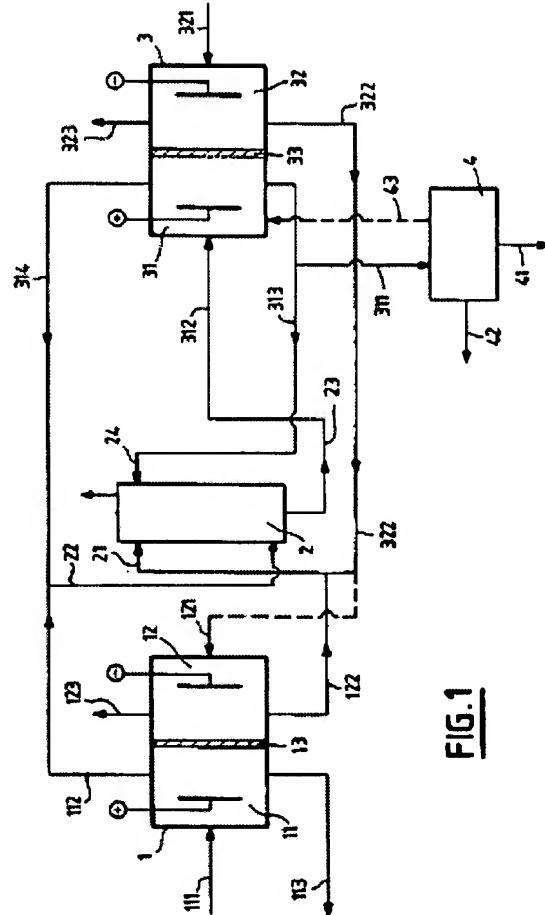
BR9301932 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for FR2691479

Abstract of corresponding document: EP0571273

Process for the preparation of an alkali metal chlorate by electrolysis in a diaphragm cell (3) of an anolyte comprising a solution of alkali metal chloride and of a catholyte comprising a solution of alkali metal hydroxide, the solution of alkali metal chloride being purified beforehand by the succession of the following stages: - electrolysis in a cell of the "chloralkali" type (1) of an alkali metal chloride brine to form, on the one hand, gaseous chlorine and, on the other hand, a concentrated solution of alkali metal hydroxide, - transfer of the gaseous chlorine and of the alkali metal hydroxide solution which are produced into a scrubbing column (2) to react them with each other, and - recovery of the saline solution thus obtained for its use as anolyte in the diaphragm cell (3). The invention also relates to a device for making use of this process and a device for purifying an alkali metal chloride brine.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 691 479
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 92 06112

(51) Int Cl^s : C 25 B 1/26, 1/46, C 01 B 11/14, C 01 D 3/14

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.05.92.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : ELF ATOCHEM (S.A.) Société Anonyme — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 26.11.93 Bulletin 93/47.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : Delmas François et Ravier Dominique.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf Warcoin Ahner.

(54) Procédé de fabrication de chlorate de métal alcalin et dispositif pour sa mise en œuvre.

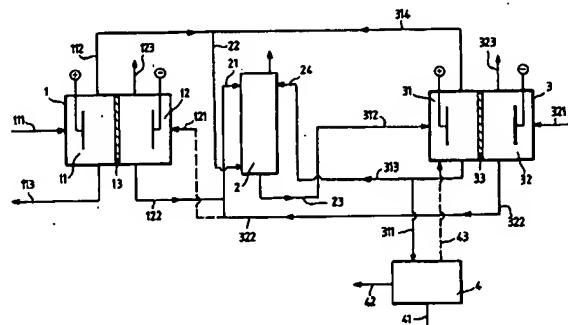
(57) La présente invention concerne un procédé de préparation de chlorate de métal alcalin par électrolyse dans une cellule à membrane (3) d'un anolyte comprenant une solution de chlorure de métal alcalin et d'un catholyte comprenant une solution d'hydroxyde de métal alcalin, la solution de chlorure de métal alcalin étant préalablement purifiée par la succession d'étapes suivantes:

- électrolyse dans une cellule de type "chlore-soude" (1) d'une saumure de chlorure de métal alcalin pour former d'une part du chlore gazeux, et d'autre part une solution concentrée d'hydroxyde de métal alcalin,

- transfert du chlore gazeux et de la solution d'hydroxyde de métal alcalin produits, dans une colonne d'abattage (2), pour les faire réagir l'un sur l'autre, et

- récupération de la solution saline ainsi obtenue, pour son emploi comme anolyte dans la cellule à membrane (3).

La présente invention concerne également un dispositif de mise en œuvre de ce procédé et un dispositif de purification d'une saumure de chlorure de métal alcalin.



La présente invention concerne un procédé de fabrication de chlorate de métal alcalin par électrolyse dans une cellule à membrane sans adjonction de chrome.

La préparation de chlorate de métal alcalin par électrolyse dans 5 une cellule à membrane est décrite en particulier dans les demandes de brevet FR-A-2 638 776 et FR-A-2 655 061.

Les cellules à membrane sont généralement constituées de deux compartiments, l'un anodique, l'autre cathodique, séparés par une membrane qui permet le transfert sélectif d'ions d'un compartiment à un 10 autre, sous l'action d'un champ électrique.

Pour la préparation connue de chlorate de métal alcalin, l'anolyte est constitué par une saumure de sel de chlorure dudit métal alcalin, à laquelle peut être ajoutée, le cas échéant, une quantité déterminée de chlorate du même métal alcalin, le catholyte étant pour sa 15 part constitué par une solution d'hydroxyde de métal alcalin.

Ce procédé de préparation de chlorate de métal alcalin présente de nombreux avantages par rapport à la technique antérieure qui nécessitait l'emploi d'additifs coûteux et dangereux pour l'environnement, en particulier du chrome hexavalent, chromate ou bichromate de sodium, pour 20 limiter l'influence néfaste de la réduction cathodique des ions hypochlorites et/ou chlorates.

Néanmoins, et malgré ce net progrès, les cellules à membranes nécessitent l'emploi d'électrolytes particulièrement exempts d'impuretés.

En effet, la saumure de sel de chlorure de métal alcalin qui 25 alimente le compartiment anodique de la cellule, contient de faibles quantités de sels métalliques, particulièrement de sels de métaux alcalino-terreux, de métaux tels que l'aluminium, le cuivre, le manganèse ou le zinc, ou d'impuretés telles que la silice, les sels de sulfate, le brome ou l'iode qui risquent de détériorer ou de colmater la membrane lors de 30 l'électrolyse.

Il s'avère donc nécessaire de purifier la saumure avant son introduction dans le compartiment anodique de la cellule, de manière à abaisser les teneurs en impuretés à des niveaux acceptables.

Si les techniques usuelles de purification des saumures de sels de chlorure, par précipitation et/ou absorption sur résine, permettent d'abaisser les teneurs de certaines impuretés, notamment les sels de calcium et de magnésium, il n'existe pas de procédé industriel permettant 5 de réduire la teneur d'éléments, tels que le silicium, l'aluminium ou d'autres métaux à quelques ppm voire quelques ppb.

La présente invention concerne donc un procédé de préparation de chlorate de métal alcalin par électrolyse dans une cellule à membrane, d'un anolyte comprenant une solution de chlorure de métal alcalin et d'un 10 catholyte comprenant une solution d'hydroxyde de métal alcalin, la solution de chlorure de métal alcalin étant obtenue à partir d'une saumure préalablement purifiée de manière à éliminer la quasi totalité des impuretés qui risqueraient de détériorer ou de colmater la membrane lors de l'électrolyse.

15 Selon la présente invention, la purification de la saumure est obtenue par la succession d'étapes suivantes :

- électrolyse dans une cellule de type "chlore-soude" d'une saumure de chlorure de métal alcalin pour former d'une part du chlore gazeux, et d'autre part une solution concentrée d'hydroxyde de métal 20 alcalin,

- transfert du chlore gazeux et de la solution d'hydroxyde de métal alcalin produits, dans une colonne d'abattage, pour les faire réagir l'un sur l'autre, et
- récupération de la solution saline ainsi obtenue, pour son 25 emploi comme anolyte dans la cellule à membrane.

La cellule de type "chlore-soude" employée dans le procédé selon l'invention est de préférence une cellule à membrane.

Ce type de cellule est bien connu dans l'art antérieur, puisque décrit notamment dans le brevet US-A-4 285 795 ou dans "Ullmann's 30 Encyclopedia of Industrial Chemistry" (5ème édit., Vol. A6, p. 399-481).

Les membranes sont des membranes synthétiques échangeuses d'ions, préférentiellement en polymères fluorocarbonés susceptibles de résister à des conditions opératoires drastiques, en particulier à des solutions alcalines fortes, à de hautes températures.

A ces polymères fluorocarbonés sont associés de fonctions acides carboxyliques et/ou sulfoniques, préférentiellement sous la forme d'un sel de métal alcalin. D'une manière préférentielle, les polymères fluorocarbonés sont des polytétrafluoroéthylènes (PTFE). Les membranes 5 employées sont obtenues par extrusion ou laminage du polymère, et peuvent être renforcées par des pièces tissées de fibres de PTFE.

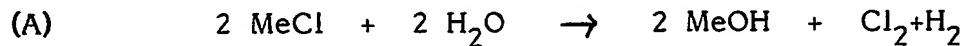
Les membranes, développées depuis 1970, ont une sélectivité au moins égale à celle des diaphragmes mais sont beaucoup plus sensibles aux dégradations et aux colmatages dues aux impuretés présentes dans 10 l'électrolyte.

De manière à préserver la durée de vie des membranes, dans le procédé selon l'invention, la saumure de chlorure de métal alcalin est généralement prépurifiée par des méthodes classiques de précipitation et/ou d'adsorption sur résines.

15 La saumure de métal alcalin employée comme anolyte dans la cellule de type "chlore-soude" comprend de préférence entre 170 et 315 g/l de chlorure de métal alcalin, de préférence entre 290 et 310 g/l.

Par ailleurs, cette saumure est employée de préférence à un pH compris entre 2 et 7, avantageusement entre 2,5 et 4,5.

20 La réaction globale effectuée dans la cellule électrolyse de type "chlore-soude" peut se résumer par l'équation A suivante :



25 avec Me représentant un métal alcalin.

Cette réaction met en jeu le transfert de deux électrons pour deux molécules de chlorures de métal alcalins impliquées.

Au cours de l'électrolyse, le chlore gazeux est produit dans le compartiment anodique ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$), et l'hydrogène gazeux dans le 30 compartiment cathodique ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$).

Dans le même temps, sous l'action du champ électrique, les deux ions de métal alcalin correspondant au chlore généré sont transférés au travers de la membrane, du compartiment anodique vers le compartiment

cathodique de la cellule de type "chlore-soude" pour équilibrer la charge électrique due à la production simultanée de deux anions hydroxyles.

La formation de chlore dans le compartiment anodique s'accompagne donc d'une baisse de concentration en chlorure de métal alcalin dans l'anolyte simultanément à un enrichissement en hydroxyde métal alcalin du compartiment cathodique.

Après son électrolyse, la saumure appauvrie en chlorure de métal alcalin est évacuée de la cellule de type "chlore-soude". On peut donc envisager de recycler cette saumure appauvrie par l'ajout de chlorure de métal alcalin.

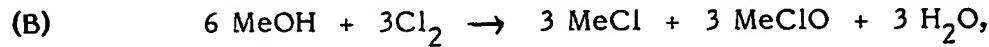
Avantageusement, la solution d'hydroxyde de métal alcalin obtenue par l'électrolyse a une concentration comprise entre 10 et 55% en poids, de préférence entre 30 et 50% en poids.

Par le procédé selon l'invention, le chlore gazeux et la solution d'hydroxyde produits sont exempts d'impureté détectable.

Ils sont alors transférés dans une colonne d'abattage pour les faire réagir l'un sur l'autre.

La réaction dans la colonne d'abattage peut se résumer par l'équation B suivante :

20



Me étant défini précédemment.

L'hypochlorite obtenu va alors se dismuter d'une part en chlorure, et d'autre part en chlorate de métal alcalin selon l'équation C ci-après :



30 Me étant défini précédemment.

La solution saline obtenue en sortie de la colonne d'abattage comprend entre 50 et 200 g/l de chlorure de métal alcalin et entre 30 et 700 g/l de chlorate de métal alcalin. Avantageusement, cette solution

35

saline comprend entre 70 et 170 g/l de chlorure et entre 400 et 650 g/l de chlorate de métal alcalin.

Afin de favoriser la dismutation de l'hypochlorite, la solution saline avant son emploi comme anolyte dans la cellule à membrane peut 5 être avantageusement transférée dans un bac d'évolution pour un temps de séjour prolongé, à un pH compris entre 6 et 8, de préférence entre 6,5 et 7.

Elle comprend alors moins de 5 g/l d'hypochlorite de métal alcalin, de préférence moins d'1 g/l.

Dans le procédé de préparation de chlorate selon la présente 10 invention, la solution saline obtenue par le procédé de purification décrit précédemment, est alors employée comme anolyte dans la cellule à membrane à un pH compris entre 1 et 8, préférentiellement entre 2 et 5, et à une température comprise entre 50 et 100°C, d'une manière avantageuse entre 70 et 90°C.

15 De manière préférée, après son électrolyse, une partie de l'anolyte est recyclée dans la colonne d'abattage.

Avantageusement, la solution d'hydroxyde de métal alcalin, obtenue par électrolyse dans la cellule à membrane, a une concentration comprise entre 10 et 55% en poids et de préférence entre 30 et 50% en 20 poids. Elle est également transférée dans la colonne d'abattage.

Lors de l'électrolyse dans la cellule à membrane, du chlore gazeux est également produit dans le compartiment anodique.

Ce chlore est alors transféré dans la colonne d'abattage, 25 avantageusement en mélange avec le chlore gazeux produit lors de l'électrolyse de type "chlore-soude".

On peut donc définir une boucle anodique constituée par le compartiment anodique de la cellule à membrane et la colonne d'abattage, les produits en solution de l'électrolyse de la cellule à membrane étant transférés dans la colonne d'abattage et inversement la solution obtenue en 30 sortie de la colonne d'abattage étant employée comme anolyte dans la cellule à membrane.

Au cours du procédé selon la présente invention, on atteint rapidement un état stationnaire où les différentes solutions, en sortie de

la colonne d'abattage ou en sortie du compartiment anodique de la cellule à membrane ont une composition constante.

L'anolyte contient entre 50 et 200 g/l de chlorure de métal alcalin et de préférence entre 70 et 170 g/l. La concentration en chlorate 5 sortie de la cellule à membrane nécessaire pour que celui-ci soit isolable directement par cristallisation, est aisément déterminée à partir des diagrammes de cristallisation connus des systèmes eau-chlorure-chlorate (thèse de A. NALLET, faculté des Sciences de l'Université de Lyon, N° d'ordre 209, soutenue le 19 janvier 1955). Elle est par exemple comprise 10 entre 400 et 650 g/l d'anolyte.

Ainsi, selon la présente invention, une partie de l'anolyte après son électrolyse est transférée dans un cristallisoir où le chlorate est laissé à cristalliser, les eaux mères étant récupérées et recyclées dans la boucle anodique de la cellule à membrane.

15 On peut également, d'une manière facultative, envoyer l'anolyte dans un bac d'évolution avant son transfert vers le cristallisoir.

Le métal alcalin employé dans le procédé selon l'invention, est choisi parmi le lithium, le sodium et le potassium, de préférence le sodium.

La présente invention concerne également un dispositif pour la 20 préparation d'un chlorate de métal alcalin, mettant en oeuvre le procédé décrit précédemment, comprenant la combinaison d'une cellule de type "chlore-soude" pour la préparation de chlore gazeux et d'hydroxyde de métal alcalin, d'une colonne d'abattage du chlore par un hydroxyde de métal alcalin, et une cellule à membrane pour l'électrolyse d'un anolyte 25 comprenant une solution de chlorure de métal alcalin et d'un catholyte comprenant une solution d'hydroxyde de métal alcalin.

D'autres caractéristiques du dispositif selon la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée faite ci-après, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

30 - la figure 1 représente un diagramme général de dispositif de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention,

- la figure 2 représente une réalisation préférentielle du dispositif de purification de la saumure de sel de métal alcalin.

La figure 1 montre un dispositif, employé d'une manière préférentielle, et dans lequel la cellule de type "chlore-soude" (1) est une cellule à membrane, comprenant un ou plusieurs compartiments anodiques (11) séparés du ou des compartiments cathodiques (12) correspondant par une membrane (13), le ou les compartiments anodiques comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (111) et de récupération (113) de l'anolyte et un dispositif approprié de récupération du chlore gazeux (112), le ou les compartiments cathodiques (12) comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (121) et de récupération (122) du catolyte et un dispositif approprié d'évacuation de l'hydrogène gazeux (123).

La colonne d'abattage (2) comprend au moins un dispositif approprié d'admission d'une solution d'hydroxyde de métal alcalin (21) en provenance de la cellule de type "chlore-soude", un dispositif approprié d'admission du chlore gazeux (22) et de préférence un dispositif d'admission (24) d'une solution saline pauvre en chlorure et un dispositif approprié (23) de récupération de la solution saline obtenue.

La cellule à membrane (3) comprend comme la cellule de type "chlore-soude" (1) un ou plusieurs compartiments anodiques (31) séparés du ou des compartiments cathodiques (32) correspondant par une membrane (33), le ou les compartiments anodiques comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (312) de la solution saline, un dispositif approprié de récupération du chlore gazeux (314) et un dispositif de récupération de la solution saline après son électrolyse (311).

Le ou les compartiments cathodiques (32) de cette cellule à membrane (3) comprennent quant à eux un dispositif approprié d'admission (321) d'eau, un dispositif approprié de récupération (322) du catholyte après son électrolyse et un dispositif approprié d'extraction de l'hydrogène (323).

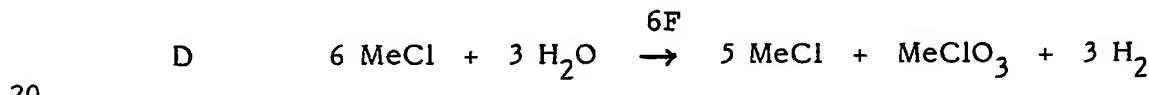
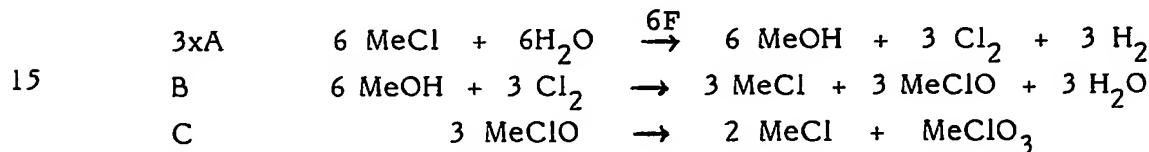
Selon l'invention, le dispositif approprié de récupération (313) de l'anolyte de la cellule à membrane (3) est relié à un dispositif approprié d'introduction de cet anolyte (24) dans la colonne d'abattage (2).

De même, le dispositif d'extraction (314) du chlore gazeux est également relié à la colonne d'abattage par l'intermédiaire du dispositif approprié d'admission (22) du chlore gazeux.

Enfin, le compartiment anodique (31) de la cellule à membrane (3) est relié soit directement par un moyen approprié, soit par le dispositif de récupération de la solution saline après son électrolyse (311) à un cristallisoir (4).

5 D'une manière avantageuse, le cristallisoir comprend un dispositif approprié de récupération des eaux mères (43) relié au compartiment anodique (31) de la cellule à membrane (3). Dans une variante du dispositif selon l'invention, les eaux mères peuvent être renvoyées au niveau de la boucle anodique définie précédemment.

10 Lorsque l'on reprend le bilan global des réactions de la cellule "chlore-soude" (A) et de la colonne d'abattage (B + C), on obtient l'équation générale D suivante :



Me étant défini précédemment, et F représentant un Faraday.

Le chlorate de métal alcalin obtenu entrant dans le bilan final de la préparation de chlorate selon l'invention, on peut donc considérer qu'il ne s'agit pas d'une impureté.

25 En conséquence, la combinaison d'une électrolyse de type "chlore-soude" avec une colonne d'abattage du chlore par la soude peut être considérée comme une étape de purification d'une saumure de métal alcalin.

30 De fait, la solution de chlorure obtenue est quasiment exempte de toute impureté. Une telle combinaison électrolyse-colonne d'abattage apparaît d'une manière inattendue comme le seul procédé industriel permettant d'éviter l'ensemble des impuretés, néfastes au bon fonctionnement des membranes, que sont le calcium, le magnésium, le strontium, le

baryum, l'iode, le brome, l'aluminium, la silice, le sulfate, le fer, le manganèse, le cuivre, etc.

En conséquence, la présente invention concerne également un dispositif de purification d'une saumure de chlorure de métal alcalin,
5 comprenant la combinaison d'une cellule à électrolyse de type "chlore-soude" (1) et d'une colonne d'abattage (2) du chlore par la soude.

La figure 2 montre une cellule de type "chlore-soude" (1) à membrane, constituée d'un ou plusieurs compartiments anodiques (11) séparés du ou des compartiments cathodiques (12) correspondant par une
10 membrane (13), le ou les compartiments anodiques comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (111) et de récupération (113) de l'anolyte et un dispositif approprié de récupération du chlore gazeux (112), et le ou les compartiments cathodiques (12) comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (121) et de récupération (122) du catholyte, et un
15 dispositif approprié d'évacuation de l'hydrogène gazeux (123). La colonne d'abattage (2) comprend au moins un dispositif approprié d'admission d'une solution d'hydroxyde de métal alcalin (21), un dispositif approprié d'admission (22) de chlore gazeux, et un dispositif approprié de récupération (23) d'une solution purifiée de chlorure de métal alcalin, les dispositifs
20 d'admission d'hydroxyde (21) et de chlore (22) étant respectivement reliés directement aux dispositifs de récupération du catholyte (122) et de chlore gazeux (112) de la cellule de type "chlore-soude" (1).

D'une manière avantageuse, on peut ajouter au dispositif de purification selon l'invention, un bac d'évolution relié directement au
25 dispositif de récupération (23) de la solution purifiée de métal alcalin.

Les exemples suivants permettront d'illustrer les différentes étapes du procédé selon l'invention.

30 EXAMPLE 1 : Purification de la saumure

Une cellule, "chlore-soude" (1) équipée d'une membrane (13) N

90209 (commercialisée sous la marque NAFION par la société DU PONT) produit sous 30 A/dm^2 , 19 g/h de Cl_2 et de la soude à 32%.

Pendant 4h le chlore est récupéré au pied d'une colonne d'abattage (2) montée au-dessus d'un réservoir thermostaté à 50°C qui 5 contient 0,5 l d'eau. Une mesure de pH, permet de réguler l'addition de soude à 32% pour abattre le chlore et maintenir le pH entre 6,5 et 7.

Environ 269 g de soude à 32% ont été nécessaire pour abattre tout le chlore.

En final on récupère dans le réacteur une solution contenant 10 12,3% en poids de NaCl et 4,5% en poids de NaClO_3 à 50°C . La teneur des différentes impuretés est en-dessous des limites de détection (Ca, Mg, Sr, Ba, Si, Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb $\leq 50 \text{ ppb}$ et $\text{SO}_4 \leq 1 \text{ ppm}$)

15 EXEMPLE 2 : Influence du bac d'évolution

On reprend le dispositif opératoire décrit dans l'exemple 1, associé à une cellule à membrane (3).

L'anolyte de l'électrolyseur à membrane (3) contient 120 à 150 20 g/l de NaCl et 450 à 500 g/l de NaClO_3 .

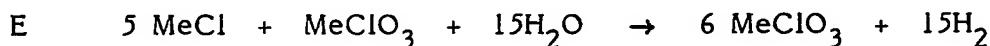
La soude du catholyte est à 32% en poids et la température à 90°C. La tension aux bornes de l'électrolyseur est comprise entre 3,7 et 3,8 V à 30 A/dm^2 .

Le chlore produit par la cellule à membrane (3) et la cellule 25 "chlore-soude" (1) est abattu dans la colonne (2).

La teneur en hypochlorite de sodium de la solution récupérée en sortie de la colonne d'abattage (2) est de 7,5 à 8 g/l. Après son transfert dans un bac d'évolution maintenu à 70°C , la teneur en hypochlorite de sodium est de 1 à 2 g/l. Le pH est régulé à 6,5 par addition de soude.

30

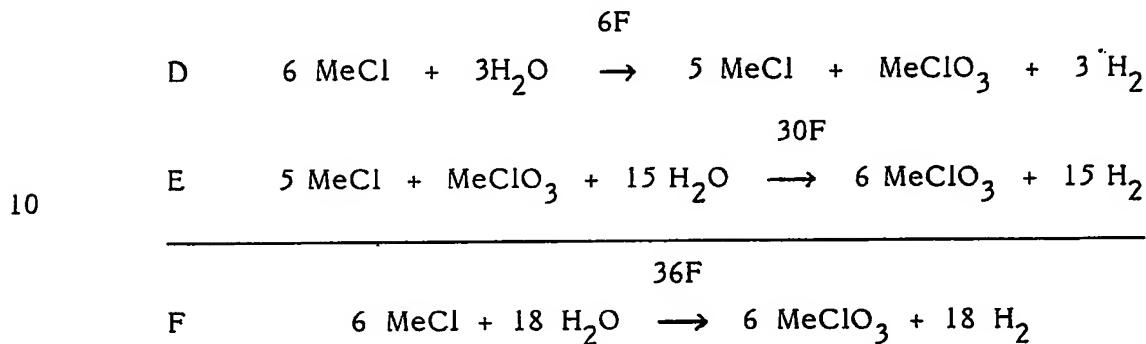
Le bilan réactionnel dans la cellule à membrane (3) peut se résumer par l'équation générale E suivante :



35

Me étant définie précédemment et met en jeu le transfert de 30 électrons.

Le bilan global D+E du procédé de préparation du chlorate de métal alcalin selon l'invention peut donc se résumer par l'équation F suivante :



Me et F étant défini précédemment.

On remarquera que seulement 1/6 du transfert électronique total est effectué dans la cellule de type "chlore-soude" (1), alimentée en saumure brute ou prépurifiée par des techniques usuelles, et 5/6 de ce transfert dans la cellule à membrane (3).

Les produits (Cl_2 et solution d'hydroxyde de métal alcalin) passant de la cellule "chlore-soude" (1) à l'étape suivante sont très purs et constituent ainsi en sortie de la colonne d'abattage (2) une saumure très pure entrant dans la cellule à membrane (3). Cette cellule (3) et sa membrane (33) vont donc fonctionner dans de très bonnes conditions qui prolongeront la durée de vie (fortement influencée par la teneur en impuretés de l'électrolyte) de la membrane. Ainsi 5/6 du chlorate produit le sont dans de très bonnes conditions pour la durée de vie des membranes dont le coût est élevé.

D'autre part, au point de vue bilan eau, le procédé habituel de production de chlorate de sodium nécessite l'introduction de 1 563 kg d'eau par tonne de NaClO_3 , associée au chlorure de sodium alimenté sous forme de saumure contenant 26% en poids de NaCl.

Dans le procédé exposé, la cellule (3) est alimentée par un flux

issu de la réaction entre le chlore et la solution aqueuse à 33% en poids de soude. Ceci n'induit globalement l'introduction que de 719 kg d'eau par tonne de NaClO_3 produit. Il y a donc une économie de 844 kg d'eau qu'il serait nécessaire d'évaporer dans une installation où le chlorate de sodium 5 sort à l'état solide, c'est-à-dire où toute quantité d'eau entrante doit être évaporée.

10

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de chlorate de métal alcalin par électrolyse dans une cellule à membrane (3) d'un anolyte comprenant une solution de chlorure de métal alcalin et d'un catholyte comprenant une solution d'hydroxyde de métal alcalin, caractérisé en ce que la solution de chlorure de métal alcalin est préalablement purifiée par la succession d'étapes suivantes :
 - électrolyse dans une cellule de type "chlore-soude" (1) d'une saumure de chlorure de métal alcalin pour former d'une part du chlore gazeux, et d'autre part une solution concentrée d'hydroxyde de métal alcalin,
 - transfert du chlore gazeux et de la solution d'hydroxyde de métal alcalin produits, dans une colonne d'abattage (2), pour les faire réagir l'un sur l'autre, et
 - récupération de la solution saline ainsi obtenue, pour son emploi comme anolyte dans la cellule à membrane (3).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cellule de type "chlore-soude" (1) est une cellule à membrane.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la saumure de chlorure de métal alcalin est prépurifiée par des méthodes classiques de précipitation et/ou d'adsorption sur résines.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la saumure comprend entre 170 et 315 g/l de chlorure de métal alcalin, de préférence entre 290 et 310 g/l.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la saumure de chlorure de métal alcalin a un pH compris entre 2 et 7, de préférence entre 2,5 et 4,5.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution d'hydroxyde de métal alcalin obtenue par l'électrolyse de type "chlore soude" a une concentration comprise entre 10 et 55% en poids de préférence entre 30 et 50% en poids.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution saline obtenue en sortie (23) de la colonne d'abattage (2) comprenant entre 50 et 200 g/l de chlorure de métal alcalin et entre 30 et 700 g/l de chlorate de métal alcalin.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution saline comprend entre 70 et 170 g/l de chlorure de métal alcalin et entre 400 et 650 g/l de chlorate de métal alcalin.

10 9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la solution saline, avant son emploi comme anolyte dans la cellule à membrane (3), est préalablement transférée dans un bac d'évolution pour un temps de séjour prolongé, à un pH compris entre 6 et 8, de préférence entre 6,5 et 7.

15 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution saline, après un temps de séjour prolongé, comprend moins de 5 g/l d'hypochlorite de métal alcalin, de préférence moins de 1 g/l.

20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la solution saline employée comme anolyte dans la cellule à membrane (3) a un pH compris entre 1 et 8, préférentiellement entre 2 et 5, et une température comprise entre 50 et 100°C, de préférence entre 70 et 90°C.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'une partie de l'anolyte, après son électrolyse, est recyclé dans la colonne d'abattage (2).

25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la solution d'hydroxyde de métal alcalin, obtenue par électrolyse dans la cellule à membrane (3), a une concentration comprise entre 10 et 55% en poids de préférence entre 30 et 50% en poids.

30 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le catholyte, après son électrolyse, est transféré dans la colonne d'abattage (2).

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le chlore gazeux produit dans le compartiment anodique (31) de la cellule à membrane (3) est transféré dans la colonne d'abattage (2).

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'une partie de l'anolyte, après son électrolyse, est transférée dans un cristallisoir (4) où le chlorate est cristallisé, les eaux-mères étant récupérées et recyclées dans la boucle anodique de la cellule à membrane
5 (3).

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le métal alcalin est choisi parmi le lithium, le sodium et le potassium, de préférence le sodium.

18. Dispositif pour la préparation d'un chlorate de métal
10 alcalin, caractérisé en ce qu'il comprend la combinaison d'une cellule de type "chlore-soude" (1), d'une colonne d'abattage (2) du chlore par un hydroxyde de métal alcalin et d'une cellule à membrane (3).

19. Dispositif selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend la combinaison des éléments suivants :

- 15 - une cellule de type "chlore-soude" (1) constituée d'une cellule à membrane comprenant un ou plusieurs compartiments anodiques (11) séparés du ou des compartiments cathodiques (12) correspondant par une membrane (13), le ou les compartiments anodiques comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (111) et de récupération (113) de l'anolyte et un dispositif approprié de récupération du chlore gazeux (112), le ou les compartiments cathodiques (12) comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (121) et de récupération (122) du catholyte, et un dispositif approprié d'évacuation de l'hydrogène gazeux (123) ;
20
25 - une colonne d'abattage (2) comprenant au moins un dispositif approprié d'admission d'une solution d'hydroxyde de métal alcalin (21), un dispositif approprié d'admission du chlore (22), et un dispositif approprié de récupération (23) d'une solution saline de chlorure de métal alcalin, les dispositifs d'admission d'hydroxyde (21) et de chlore (22) étant respectivement reliés directement aux dispositifs de récupération du catholyte (122) et de chlore gazeux (112) de la cellule de type "chlore-soude" (1) ;
30

- une cellule à membrane (3) comprenant un ou plusieurs compartiments anodiques (31) séparés du ou des compartiments cathodiques (32) correspondant par une membrane (33), le ou les compartiments anodiques comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (312) de la solution saline, un dispositif approprié de récupération du chlore gazeux (314) et un dispositif de récupération de la solution saline après son électrolyse (311), le compartiment cathodique (32) comprenant un dispositif approprié d'admission (321) d'eau, un dispositif approprié de récupération (322) du catholyte et un dispositif approprié d'extraction de l'hydrogène gazeux (323), le dispositif approprié de récupération (313) de l'anolyte de la cellule à membrane (3) étant relié à un dispositif approprié d'introduction de cet anolyte (24) dans la colonne d'abattage (2) et le dispositif d'extraction (314) du chlore gazeux étant également relié à la colonne d'abattage par l'intmédiaire du dispositif approprié d'admission (22) du chlore gazeux ; et
- le compartiment anodique (31) de la cellule à membrane (3) étant relié soit directement par un moyen approprié, soit par le dispositif de récupération de la solution saline (311) après son électrolyse à un cristallisoir (4), lequel comprend d'une manière avantageuse un dispositif approprié de récupération des eaux mères (43) relié au compartiment anodique (31) de la cellule à membrane (3).

20. Dispositif pour la purification d'une saumure de chlorure de métal alcalin, caractérisé en ce qu'il comprend la combinaison d'une cellule de type "chlore-soude" (1), et d'une colonne d'abattage (2), du chlore par la soude.

21. Dispositif selon la revendication 20, caractérisé en ce que la cellule de type "chlore-soude" (1), est une cellule à membrane, constituée d'un ou plusieurs compartiments anodiques (11) séparés du ou des compartiments cathodiques (12) correspondant par une membrane (13), le ou les compartiments anodiques comprenant chacun un dispositif approprié d'admission (111) et de récupération (113) de l'anolyte et un dispositif approprié de récupération du chlore gazeux (112), et le ou les compartiments cathodiques (12) comprenant chacun un dispositif approprié

d'admission (121) et de récupération (122) du catholyte, et un dispositif approprié d'évacuation de l'hydrogène gazeux (123) et la colonne d'abattage (2) comprend au moins un dispositif approprié d'admission d'une solution d'hydroxyde de métal alcalin (21), un dispositif approprié
5 d'admission (22), et un dispositif approprié de récupération (23) d'une solution purifiée de chlorure de métal alcalin, les dispositifs d'admission d'hydroxyde (21) et de chlore (22) étant respectivement reliés directement aux dispositifs de récupération du catholyte (122) et de chlore gazeux (112) de la cellule de type "chlore-soude" (1).

10

15

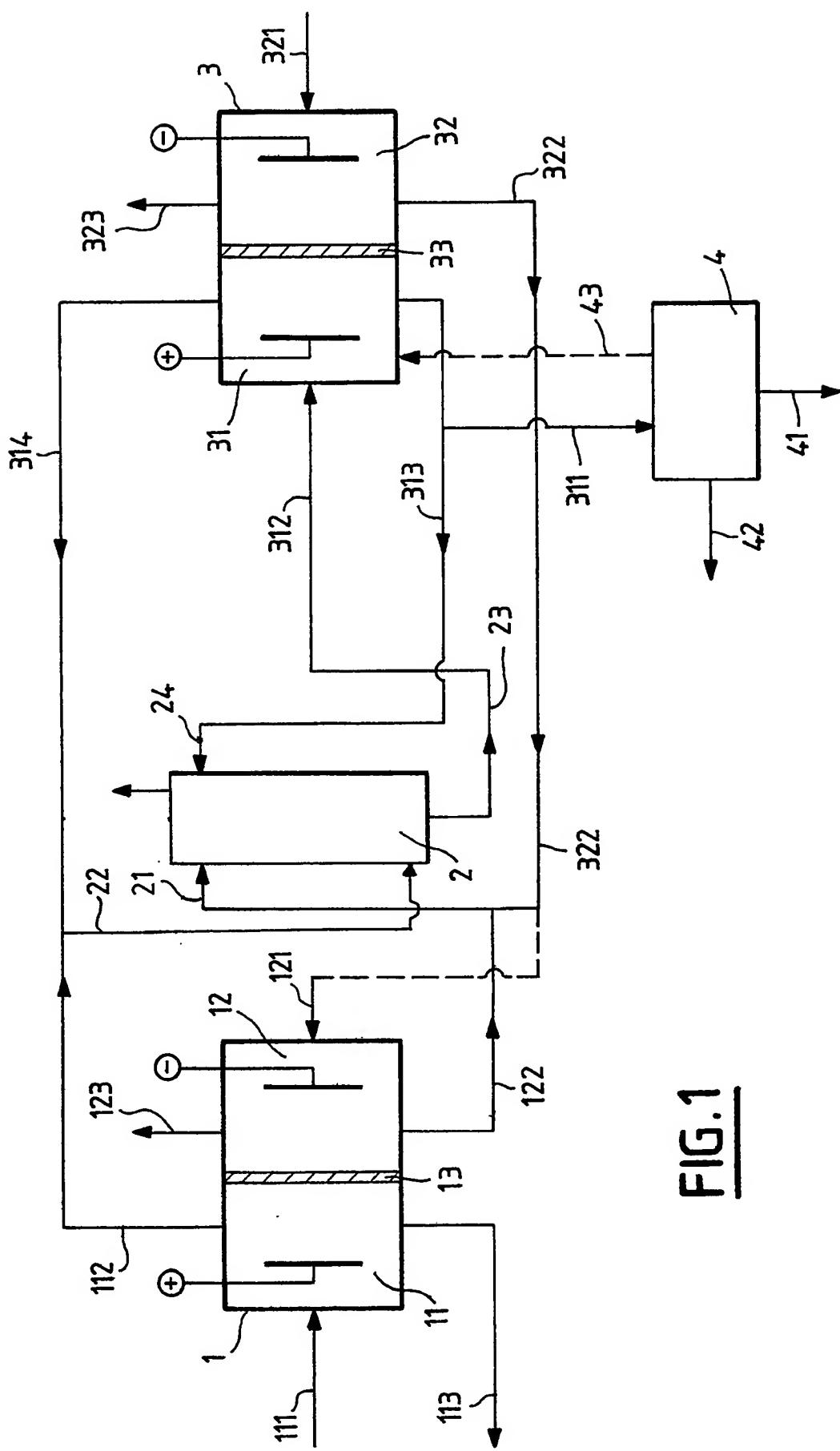
20

25

30

35

1 / 2

**FIG. 1**

2 / 2

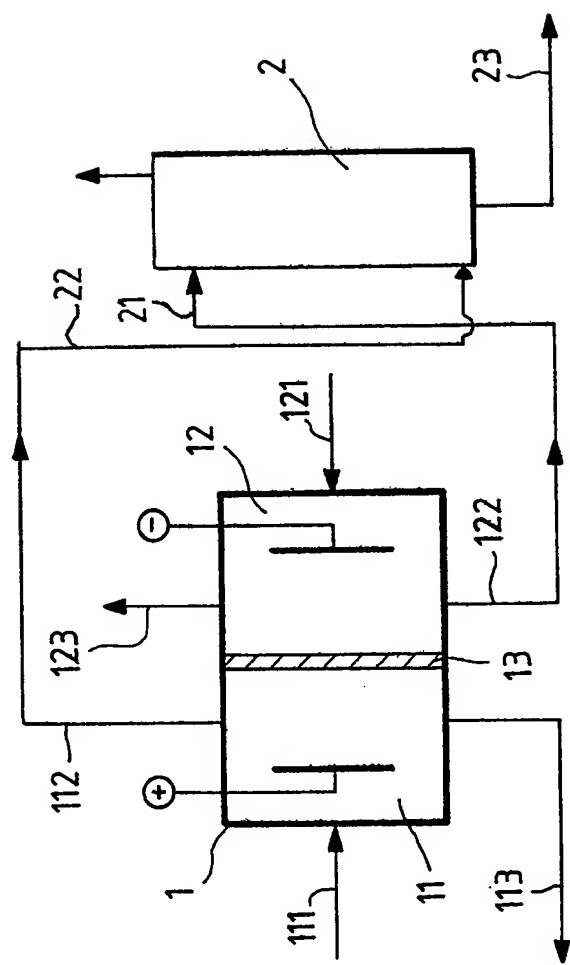


FIG. 2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
nationalFR 9206112
FA 473358

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US-A-4 405 418 (ASAHI KASEI K.K.K.) 20 Septembre 1983 * colonne 16; revendication 1 * * figure 2 * ---	1	
A	Week 8244, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-94068 & JP-A-57 156 326 (TOA GOSEI CHEM IND LTD) 27 Septembre 1982 * abrégé * -----	1	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CLS)	
		C25B	
1			
Date d'achèvement de la recherche 11 FEVRIER 1993		Examinateur GROSEILLER P.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			